

LIQUID CRYSTAL POLYESTER RESIN COMPOSITION, CARRIER FOR ELECTRONIC COMPONENT AND HEAT-RESISTANT TRAY FOR IC

Patent number: JP6207083
Publication date: 1994-07-26
Inventor: ASAI KUNIAKI; KOBAYASHI TADAYASU; MAEDA MITSUO
Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO
Classification:
- international: C08L67/02; C08G63/60; C08K3/04; C08K3/34; C09K19/38; C09K19/54; H01L21/68
- european:
Application number: JP19930114496 19930517
Priority number(s): JP19930114496 19930517; JP19920141385 19920602; JP19920311786 19921120

Report a data error here

Abstract of JP6207083

PURPOSE: To provide a liquid crystal polyester resin composition having high soldering heat resistance, reduced anisotropy and warpage, a surface resistivity of $1 \times 10^4 - 1 \times 10^8$ OMEGA, a controlled low initial charge voltage, a low half-life (the time taken for reducing the initial charge voltage to one half), and excellent moldability. **CONSTITUTION:** 100 pts.wt. liquid crystal polyester is mixed with 55-185 pts.wt. total of 45-80 pts.wt. graphite of a mean particle diameter of 5µm or above and 0-140 pts.wt. talc of a mean particle diameter of 5µm or above. Alternatively, 100 pts.wt. liquid crystal polyester is mixed with 45-80 pts.wt. graphite of a mean particle diameter of 5µm or above, 0.2-4.0 pts.wt. fluorocarbon surfactant and 0-140 pts.wt. talc of a mean particle diameter of 5µm or above. Either or the above obtained mixtures is molded into a carrier for an electronic component or a heat-resistant tray for IC.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-207083

(43)公開日 平成6年(1994)7月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	K J Q	8933-4 J		
C 0 8 G 63/60	N P S	7107-4 J		
C 0 8 K 3/04				
3/34	K J S	7242-4 J		
C 0 9 K 19/38		9279-4 H		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-114496	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成5年(1993)5月17日	(72)発明者	浅井 邦明 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(31)優先権主張番号	特願平4-141385	(72)発明者	小林 忠康 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(32)優先日	平4(1992)6月2日	(72)発明者	前田 光男 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(33)優先権主張国	日本(J P)	(74)代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)
(31)優先権主張番号	特願平4-311786		
(32)優先日	平4(1992)11月20日		
(33)優先権主張国	日本(J P)		

(54)【発明の名称】 液晶ポリエステル樹脂組成物、電子部品用キャリアーおよびIC用耐熱トレイ

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 高いハンダ耐熱性を有し、異方性、反りが小さく、表面固有抵抗値が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8 \Omega$ であり、低く制御された初期帯電圧および半減期(初期帯電圧が1/2に減衰する時間)を有する成形性に優れた液晶ポリエステル樹脂組成物を提供する。

【構成】 (1) 液晶ポリエステル100重量部に対して、平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上の黒鉛45~80重量部、および平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上のタルク0~140重量部を配合。

(2) 液晶ポリエステル100重量部に対して、平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上の黒鉛45~80重量部、フルオロカーボン系界面活性剤0.2~4.0重量部および平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上のタルク0~140重量部を配合。

(3) 前項の(1)または(2)で成形された電子部品用キャリアー、IC用耐熱トレイ。

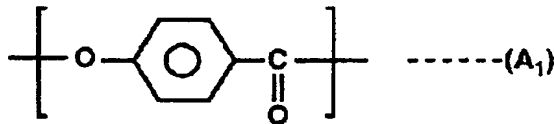
【特許請求の範囲】

【請求項1】液晶ポリエステル100重量部に対して、平均粒径が5 μ m以上の黒鉛45～80重量部、および平均粒径が5 μ m以上のタルク0～140重量部を配合してなり、かつ黒鉛とタルクの合計量が55～185重量部である液晶ポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】液晶ポリエステル100重量部に対して、平均粒径が5 μ m以上の黒鉛45～80重量部、フルオロカーボン系界面活性剤0.2～4.0重量部および平均粒径が5 μ m以上のタルク0～140重量部を配合してなり、かつ黒鉛とタルクの合計量が55～185重量部である液晶ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】液晶ポリエステルが下式(A₁)で表される繰り返し構造単位を少なくとも全体の30モル%含むものである請求項1または2記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

【化1】



【請求項4】請求項1、2または3記載の液晶ポリエステル樹脂組成物で成形された電子部品用キャリアー。

【請求項5】請求項1、2または3記載の液晶ポリエステル樹脂組成物で成形されたIC用耐熱トレイ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子部品用キャリアー、IC用耐熱トレイおよびこれらを与える成形性に優れた液晶ポリエステル樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子部品を搬送するキャリアー、特にIC部品を搬送するトレイとしては、従来から導電性もしくは帯電防止性を付与させた塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂などが使われていた。一方、電子部品、特にIC部品をハンダによりプリント基板上などに実装する際、吸湿していると、ハンダ熱によりIC内部に水蒸気が発生し、フクレ、クラックなどを生じIC部品が破損するので、実装前に120～150℃の温度で水分を除去する必要がある、この乾燥工程においては、IC部品を搬送用トレイからアルミダイカスト製トレイに移し替える必要があった。ところが、最近この搬送用と乾燥用を兼用できるトレイが、導電性もしくは帯電防止性を付与させた変性ポリフェニレンエーテル樹脂で開発され普及しつつある。

【0003】さらに、最近、IC部品の搬送用と乾燥用を兼用できるだけでなく、IC部品をトレイに設置したままハンダ付け工程が可能な耐熱性を有するトレイのニーズがあり、例えば、ポリフェニレンサルファイド樹脂

やポリエーテルケトン樹脂などをベースに開発が進められている。しかしながら、成形品の反り、成形性などの面から良好なものが得られていない。

【0004】液晶ポリエステル樹脂は、分子が剛直なため熔融状態でも絡み合いを起こさず、結晶状態を有するポリドメインを形成し、低剪断により分子鎖が流れ方向に著しく配向する挙動を示し、一般に熔融型液晶(サーモトロピック液晶)ポリマーと呼ばれている。この特異的な挙動のため熔融流動性が極めて優れ、構造によっては、260℃以上の熔融ハンダ温度においても変形や発泡を生じないことから、導電性もしくは帯電防止性を付与することにより、IC用耐熱トレイに適用可能と考えられる。しかしながら、液晶ポリエステル樹脂を射出成形した場合、得られた成形品は溶融体の流れ方向(以下MDということがある)に著しく配向するため、MDとそれに直角な方向(以下TDということがある)との収縮率の差が極めて大きい、すなわち異方性が極めて大きい。したがって、ICトレイのような平板状で比較的大きな形状のものを成形した場合、反りを生じ、良好なものが得られなかった。

【0005】この液晶ポリエステルの異方性、反りを改良するには、タルクの充填が効果的であることが知られている。たとえば、特開昭60-124649号公報は、全芳香族ポリエステルにタルクと酸化チタンを配合したオープンウエア容器に適した組成物に関するもので、タルクの充填により、成形収縮率の異方性が改良されることが開示されているが、機械的強度の低下が大きい。また、ここで用いられているタルクについては、平均粒径として、特に限定はしないが1～10 μ mが好ましいことが開示されているにすぎない。

【0006】特表平1-502833号公報は、全芳香族ポリエステル樹脂にガラス繊維に代表される繊維状強化材成分と、タルクなどの充填剤成分を配合した組成物に関するもので、反りの少ない10,000ポンド/平方インチの引張強度を持った物品が得られることが開示されているが、タルクの種類、特にその平均粒径、反りの改良の程度については記載されていない。

【0007】また、特開平4-13758号公報は、融点が340℃以上の液晶ポリエステルに比表面積が5m²/g以下で、平均粒径が40 μ m以下のタルクを配合した組成物に関するもので、このような限定したタルクを用いることにより、配合時の加水分解および熱劣化を著しく低下させることができ、強度および耐熱性の優れた組成物を得ることが開示されているが、成形品の異方性の低減、反りの改良については記載されていない。

【0008】一方、導電性もしくは帯電防止性を付与させた液晶ポリエステル樹脂組成物については、液晶ポリエステルと導電性カーボンブラックとの組成物が知られている。しかしながら、導電性カーボンブラックは、一般的に粒子径が小さく、細孔度が高く、比表面積の大き

いもので溶融樹脂中でストラクチャー構造を形成することにより導電性が発現されるが、溶融物の溶融粘度を著しく上昇させる。溶融時の溶融粘度が極めて低い液晶ポリエステルであっても、成形品の異方性、反りを低減させるためタルクを配合した組成物に、ＩＣトレイに要求される導電性もしくは帯電防止性のレベル（表面固有抵抗値で $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8 \Omega$ ）になるまで導電性カーボンブラックを配合すると、溶融粘度は著しく上昇し、成形時に薄肉部には該組成物が十分充填されないだけでなく、衝撃強度は著しく低下する。

【0009】以上のことから、高いハンダ耐熱性を有する液晶ポリエステルに従来のタルク、導電性カーボンブラックを配合するだけでは、電子部品用キャリアー、特にＩＣ用耐熱トレイに適用するのに十分な成形品の低い反り、成形性を有するものは得られなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高いハンダ耐熱性を有し、異方性、反りが小さく、表面固有抵抗値が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8 \Omega$ である、またさらに低く制御された初期帯電圧（帯電による初期電圧）および半減期（初期帯電圧が $1/2$ に減衰する時間）を有する電子部品用キャリアー、ＩＣ用耐熱トレイおよびこれらを与える成形性に優れた液晶ポリエステル樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意検討した結果、液晶ポリエステルに平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上の黒鉛、もしくは該黒鉛とフルオロカーボン系界面活性剤を特定量配合する、さらに必要に応じタルクを配合することにより、上記目的が達成できる組成物を得ることができ、該組成物から成形された電子部品用キャリアー、ＩＣ用耐熱トレイは、搬送用や乾燥用だけでなく、ハンダ付け工程用にも兼用可能であることを見出し、本発明に至った。

【0012】すなわち、本発明は、次のようなものである。

(1) 液晶ポリエステル100重量部に対して、平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上の黒鉛45～80重量部、および平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上のタルク0～140重量部を配合してなり、かつ黒鉛とタルクの合計量が55～185重量部である液晶ポリエステル樹脂組成物。

(2) 液晶ポリエステル100重量部に対して、平均粒

径が $5 \mu\text{m}$ 以上の黒鉛45～80重量部、フルオロカーボン系界面活性剤0.2～4.0重量部および平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上のタルク0～140重量部を配合してなり、かつ黒鉛とタルクの合計量が55～185重量部である液晶ポリエステル樹脂組成物。

(3) 前項の(1)または(2)記載の液晶ポリエステル樹脂組成物で成形された電子部品用キャリアー。

(4) 前項の(1)または(2)記載の液晶ポリエステル樹脂組成物で成形されたＩＣ用耐熱トレイ。

10 【0013】(1)の液晶ポリエステル樹脂組成物は、成形性に優れ、高いハンダ耐熱性を有し、異方性、反りが小さい成形品を与える。特に、表面固有抵抗値が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8 \Omega$ である成形品を与えるので好ましい。さらに、成形品、たとえばＩＣ用耐熱トレイが、摩擦を受けたときに生じる静電気や生じた静電気がなかなか消えないことを特に嫌う場合には、(2)の液晶ポリエステル樹脂組成物は、さらに低く制御された初期帯電圧および半減期を有する成形品を与えるので好ましい。また、該液晶ポリエステル樹脂組成物で成形された電子部品用キャリアー、ＩＣ用耐熱トレイは、搬送用や乾燥用だけでなく、ハンダ付け工程用にも使用できる優れた特性を有する。

20 【0014】本発明で使用する液晶ポリエステルは、サーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルであり、(1)芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸との組み合わせからなるもの、(2)異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸からなるもの、(3)芳香族ジカルボン酸と核置換芳香族ジオールとの組み合わせからなるもの、(4)ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルに芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させたものなどが挙げられ、400℃以下の温度で異方性溶融体を形成するものである。

【0015】なお、これらの芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール及び芳香族ヒドロキシカルボン酸の代わりに、それらのエステル形成性誘導体が使用されることもある。

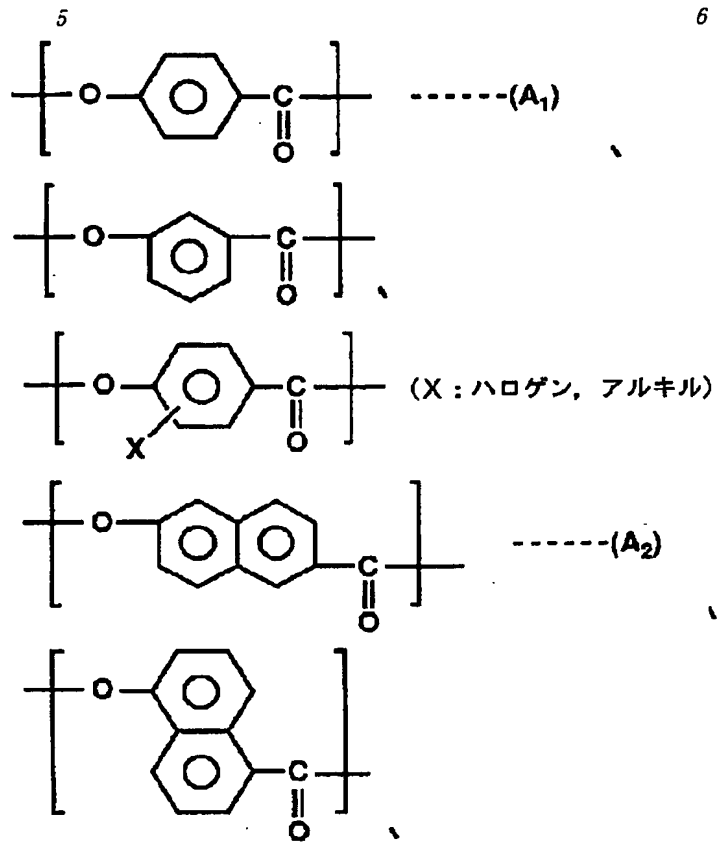
【0016】該液晶ポリエステルの繰返し構造単位としては下記のを例示することができるが、これらに限定されるものではない。芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰返し構造単位：

【0017】

【化2】

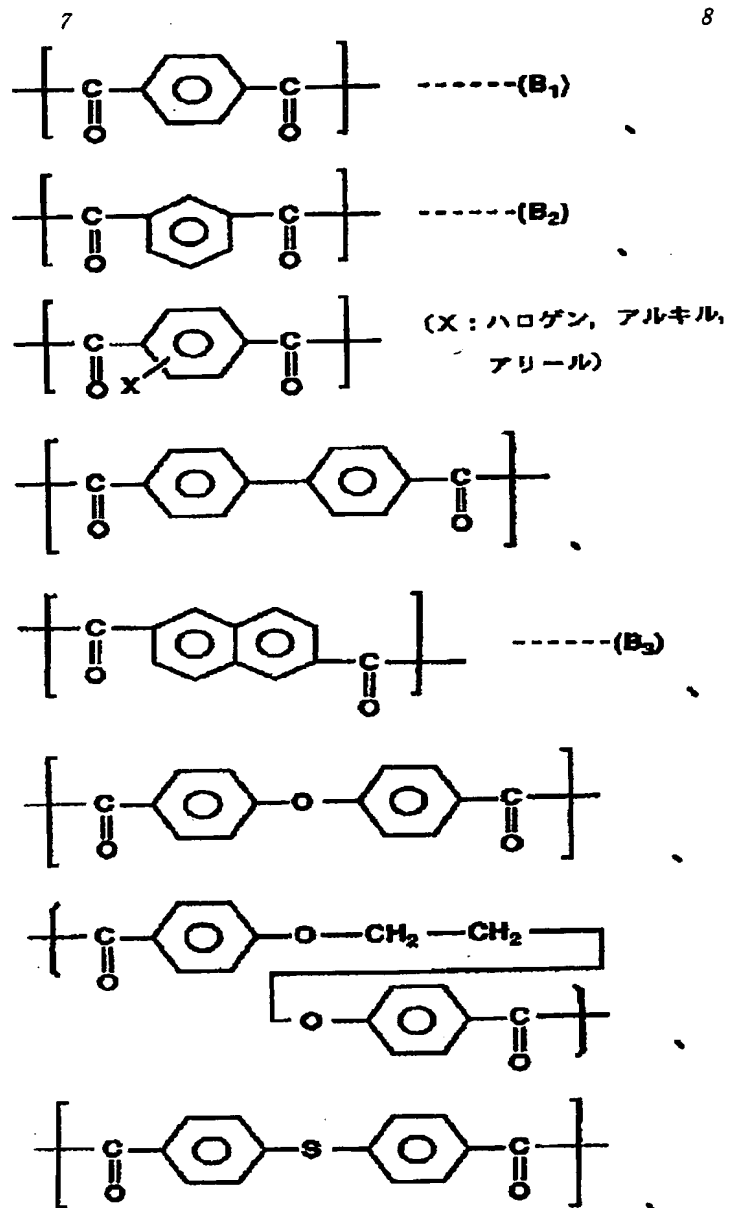
(4)

特開平6-207083



芳香族ジカルボン酸に由来する繰り返し構造単位：
【0018】

【化3】



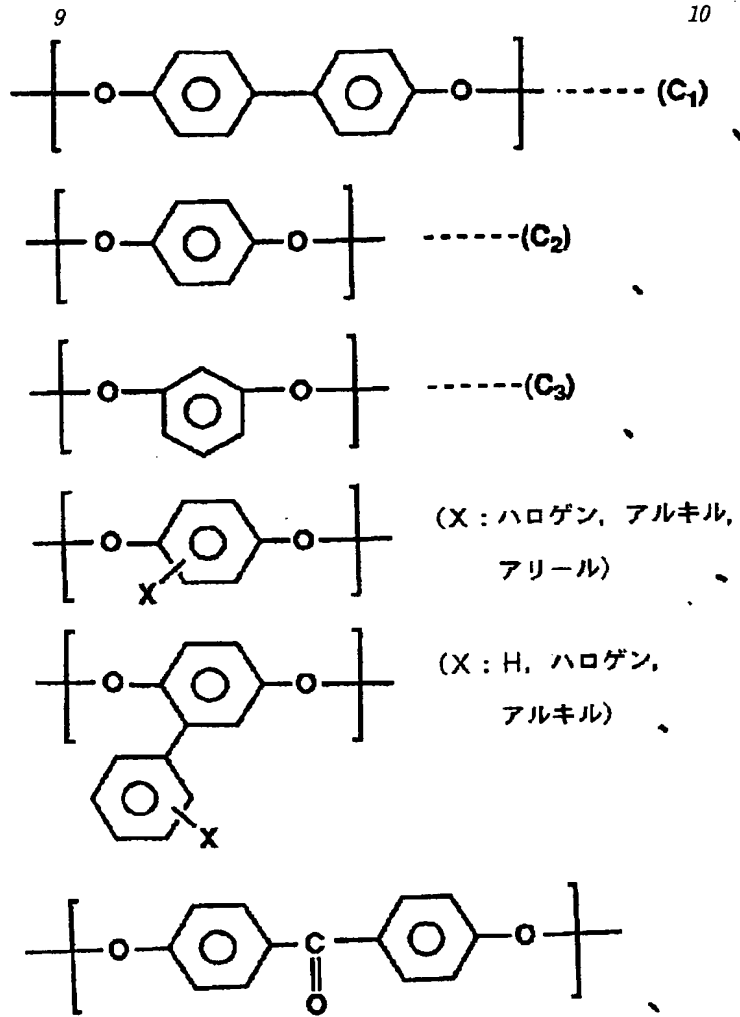
芳香族ジオールに由来する繰返し構造単位：

【化4】

【0019】

(6)

特開平6-207083

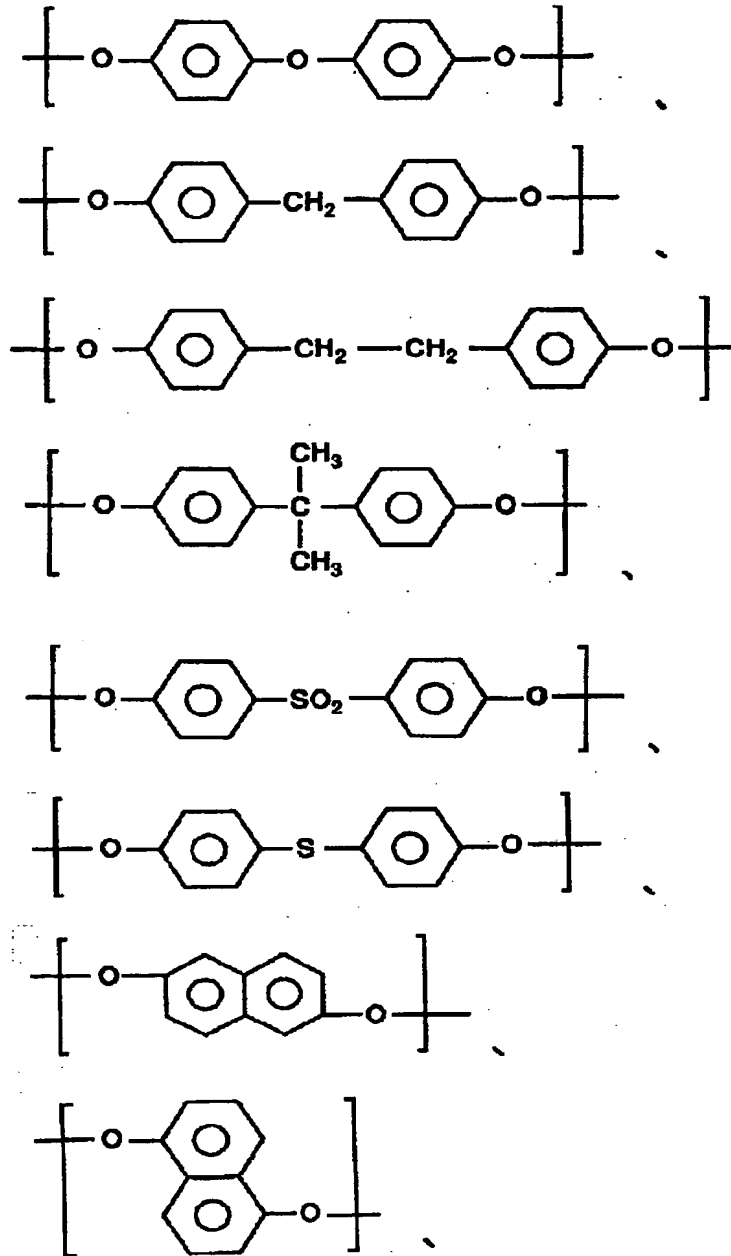


[0020]

30 【化5】

11

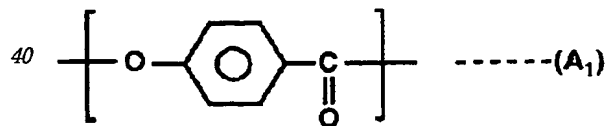
12



【0021】耐熱性、機械的特性、加工性のバランスから特に好ましい液晶ポリエステルは、下式(A₁)で表される繰り返し構造単位を、液晶ポリエステルを構成する全モノマー構成単位のモル数に対して少なくとも30モル%、好ましくは少なくとも50モル%含むものである。

【0022】

【化6】



【0023】具体的には繰り返し構造単位の組み合わせが下式(a) - (f)のものである。

【0024】(a) : (A₁)、(B₁) または (B₁) と (B₂) の混合物、(C₁)。

(b) : (A₁)、(A₂)。

【0025】(c) : (a) の構造単位の組み合わせの 50 ものにおいて、A₁ の一部をA₂ で置きかえたもの。

13

(d) : (a) の構造単位の組み合わせのものにおいて、 B_1 の一部を B_3 で置きかえたもの。

【0026】(e) : (a) の構造単位の組み合わせのものにおいて、 C_1 の一部を C_3 で置きかえたもの。

(f) : (b) の構造単位の組み合わせたものに B_1 と C_2 の構造単位を加えたもの。

【0027】基本的な構造となる(a)、(b)の液晶ポリエステルについては、それぞれ、例えば特公昭47-47870号公報、特公昭63-3888号公報などに記載されている。

【0028】本発明で用いられる黒鉛には、天然鱗片状黒鉛、天然土状黒鉛、人造黒鉛などがあるが、天然鱗片状黒鉛が好ましい。天然鱗片状黒鉛は、外形がうろこ、葉状、針状を呈するものを大部分含む、天然産の黒鉛で、天然土状黒鉛にくらべ固定炭素分が高く、 SiO_2 などの灰分が少なく、耐熱性、電気抵抗、潤滑性の点で格段に優れたものである。また人造黒鉛と比較しても結晶性が高く、耐熱性、潤滑性の点ではるかに優れたものである。

【0029】また、黒鉛の平均粒径は重量平均で $5\mu m$ 以上のもので使用される。 $5\mu m$ 未満のものであっても、液晶ポリエステルに導電性もしくは帯電防止性を付与させる効果や液晶ポリエステルの異方性を低減させる効果は、 $5\mu m$ 以上のものとさほど変わらないが、押出機などを用いて熔融混練する場合、スクリュウへのからみがスリップするため悪く、計量が不安定となり、押出物の引取性が悪い。また、衝撃強度も低い。

【0030】平均粒径の上限については特に限定はないが、成形品の外観、成形品中での均一分散性などの面から $50\mu m$ 以下が好ましい。天然鱗片状黒鉛の市販品としては商品名CPB-3、CPB-30、CPB-3000(中越黒鉛(株)製)、CP、CPB(日本黒鉛(株)製)などがある。

【0031】本発明で用いられるタルクは、 $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ で表される化学組成をもつ白色微粉末で、その構造は SiO_2 と $Mg(OH)_2$ と SiO_2 の三層状をなし、層間結合力が弱いので底面に完全なへき開が生じ剥離しやすく、一般に滑剤として使用されている。

【0032】タルクの重量平均粒径は、 $1\sim 10\mu m$ のものが一般的であるが、本発明で用いるタルクは重量平均粒径で $5\mu m$ 以上のものである。 $5\mu m$ 未満のものであっても、黒鉛の場合と同様、液晶ポリエステルの異方性を低減させる効果は $5\mu m$ 以上のものとさほど変わらないが、熔融混練時、スリップするためスクリュウへのかみこみが悪く計量が不安定となり、押出物の引取性が悪い。また、衝撃強度も低い。平均粒径の上限については特に限定はないが、成形品の外観、成形品中での均一分散性などの面から $50\mu m$ 以下が好ましい。

【0033】市販品としては商品名X-50(日本タル

14

ク(株)製)、商品名タルカンパウダーPK-C、商品名タルカンハヤシNN(林化成(株)製)などがある。

【0034】配合量としては、液晶ポリエステル100重量部に対して、平均粒径が $5\mu m$ 以上の黒鉛45~80重量部、および平均粒径 $5\mu m$ 以上のタルク0~140重量部でかつ黒鉛とタルクの合計量が55~185重量部配合のものが好ましい。

【0035】すなわち、液晶ポリエステルに黒鉛を配合するにつれ、表面固有抵抗値は低下し、配合量が45~50重量部のところで $1\times 10^8\Omega$ 以下となり、配合量が65~80重量部のところで $1\times 10^5\sim 1\times 10^4\Omega$ となる。配合量が80重量部を越えても表面固有抵抗の低下はみられない。しかし配合量とともに熔融混練時、計量が不安定となり押出物の引取り性が著しく低下し、衝撃強度も低くなる。従って、電子部品用キャリアー、特にIC用トレーに要求される導電性もしくは帯電防止性のレベル(表面固有抵抗値で $1\times 10^4\sim 1\times 10^5\Omega$)と熔融混練性の二点から黒鉛の配合量は、液晶ポリエステル100部に対して、45~80重量部となり、特に好ましい配合量は55~70重量部である。

【0036】一方、黒鉛の配合とともに、液晶ポリエステル成形品の異方性、反りは低減される。タルクの必要性は電子部品用キャリアー、特にIC用トレーの肉厚、形状に依存する。たとえば該キャリアー、トレーの肉厚が厚く、比較的小さい形状の場合は、黒鉛単独の配合系でも黒鉛配合量が液晶ポリエステル100重量部に対して55重量部以上のとき、該キャリアー、トレーの反りは許容範囲内となる。

【0037】しかしながら、肉厚が薄く、比較的大きな形状の一般的なキャリアー、トレーの場合には、上述したように、黒鉛の配合量は熔融混練性との関係から液晶ポリエステル100重量部に対して、80重量部以下であるため、黒鉛単独の配合系では、反りの点で充分なものが得られず、タルクと配合が必要となる。この場合、黒鉛とタルクの合計量は液晶ポリエステル100重量部に対して、少なくとも55重量部必要で、55重量部未満の場合、異方性、反りが大きく、黒鉛とタルクの合計量が185重量部を越えると組成物の熔融流動性が劣り、良好な押出物が得られず、得られてもろく、電子部品用キャリアー、IC用耐熱トレーとしては実用にならない。

【0038】特に好ましい黒鉛とタルクの合計量は65~150重量部である。またタルクの上限值は、黒鉛の最少必要な配合量である45重量部と、黒鉛とタルクの合計量の上限值である185重量部から140重量部となる。

【0039】本発明で用いられるフルオロカーボン系界面活性剤とはフルオロカーボンを基本骨格としこれに親水基を付与させたもので、本発明の樹脂組成物の加工温度である300~400℃の高温においてもガス化して

蒸散し効力を発揮しなかったり、炭化し該組成物の熱安定性に悪影響を与えないものである。該フルオロカーボン系界面活性剤の熱安定性については、窒素ガス雰囲気中で10℃/分の昇温速度で測定した熱重量分析における350℃の減量値で表すと、この値が低いほど好ましいが、約10重量%以下なら該組成物の加工工程で問題を生じない。

【0040】このような界面活性剤の市販品としては、パーフルオロアルキルスルホン酸のカリウム塩である商品名フロラードFC-95、FC-98(3M社製)、トリフルオロメタンスルホン酸のリチウム塩である商品名フロラードFC-124(3M社製)、高度に分岐したパーフルオロカーボンのスルホン酸塩である商品名フタージェント100、110(ネオス社製)などがある。

【0041】フルオロカーボン系界面活性剤の配合量は、液晶ポリエステル100重量部に対して、0.2~4.0重量部が好ましい。さらに好ましい配合量は0.5~3.0重量部である。0.2重量部未満の場合は、該組成物の初期帯電圧および半減期を低減させる効果はほとんどみられず、また4.0重量部を越えて添加しても、初期帯電圧および半減期を低減させる効果はそれほど向上せず、むしろ成形品の機械的強度が低下する。

【0042】なお、本発明の組成物に対して、本発明の目的を損なわない範囲で、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、染料、顔料などの着色剤などの通常の添加剤、ガラス繊維、シリカアルミナ繊維、ウオラストナイト、チタン酸カリウムウィスカー、ホウ酸アルミニウムウィスカーなどの繊維状もしくは針状強化材、フッ素樹脂などの離型改良剤を一種以上添加することができる。特に滑剤級のポリテトラフルオロエチレン(以下PTFEと略することがある)などのフッ素樹脂を添加した場合、成形時、金型からの離型が改良され、電子部品用キャリアー、IC用耐熱トレイを成形した場合、離型時の変形が防止でき、より反りの少ないものが得られる。該フッ素樹脂の中でも末端までフッ素化され、下記の方法で求めた流動温度が350℃以下の低分子量のPTFEが好ましい。市販品としてはセラルループ(登録商標)I、IP(セントラル硝子(株)製)がある。

【0043】流動温度:内径1mm、長さ10mmのノズルをもつ毛細管レオメーターを用い、100kg/cm²の荷重下において、4℃/分の昇温速度で加熱溶融体をノズルから押出すときに、溶融粘度が48,000ポイズを示す温度。

【0044】本発明の組成物を得るための配合手段は特に限定されない。液晶ポリエステル、黒鉛、フルオロカーボン系界面活性剤、タルクおよび必要に応じて上記添加剤、繊維状もしくは針状強化材、フッ素樹脂などをヘンシェルミキサー、タンブラーなどを用いて混合した後、押出機を用いて溶融混練するのが一般的である。

【0045】

【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の物性は次の方法で測定された。

【0046】・成形収縮率の異方性:本発明の組成物から64mm角×3mm厚の試験片を成形し、流れ方向(MD)と流れと直角方向(TD)の成形収縮率を測定した。この差が小さいほど異方性が小さい。

・アイゾット衝撃強度:曲げ試験片(127×12.7×6.4mm)を成形し、これを2等分してアイゾット衝撃強度測定用の試験片とし、ASTM D-256に準拠して測定した。

・荷重たわみ温度(TDUL):曲げ試験片を用い、ASTM D-648に準拠して測定した。

【0047】・ハンダ耐熱性:厚みが0.8mmのJIS1(1/2)号ダンベルを成形し、錫60%と鉛40%とからなる260℃のハンダ浴に浸漬し、同温度で60秒間保持した後とり出し、外観を観測する。その後、該ハンダ浴を10℃ずつ昇温させ同様の試験を行ない、同試験片が発泡または変形を生じない最高温度を求めた。例えば、310℃で初めて発泡または変形が生じた場合のハンダ耐熱性は300℃である。

・表面固有抵抗:成形収縮率の異方性測定用試験片を用い、絶縁抵抗計(東亜電波工業社SE-10型)で、電圧250Vで測定した。

【0048】・初期帯電圧、半減期:成形収縮率の異方性測定用試験片を用い、STATIC HONEST METER(シシド静電気社S-5109型)のターンテーブル上に置き、試験片の上面と印加部の針電極との距離、および試験片の上面と受電部の電極との距離を20mmとし、ターンテーブルを回転させながら試験片にコロナ放電(印加電圧10KV)で5秒間帯電させた後、印加を止め、初期帯電圧と半減期(帯電圧が1/2に減衰するまでの時間)を測定した。

・流動温度:内径1mm、長さ10mmのノズルをもつ毛細管レオメーターを用い、100kg/cm²の荷重下において、4℃/分の昇温速度で加熱溶融体をノズルから押出すときに、溶融粘度が48,000ポイズを示す温度。

【0049】実施例1、2、比較例1~5

繰返し構造単位が(A₁):(B₁):(B₂):(C₁)=60:15:5:20であり、流動温度が323℃の液晶ポリエステルと平均粒径が21μm、8.5μm、4.0μmの天然鱗片状黒鉛を表1に示した組成で混合し、二軸押出機(池貝鉄工(株)製PCM-30)を用いて、シリンダー温度350~360℃、金型温度130℃で成形収縮率の異方性測定用試験片、曲げ試験片、JIS1(1/2)号ダンベルを成形し、これらを用いて上記の方法により、成形収縮率の異方性、アイゾット衝撃強度、荷重たわみ温度、ハンダ耐熱性、表

面固有抵抗、初期帯電圧、半減期を測定した。結果を表1に示す。

【0050】平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以上の天然鱗片状黒鉛を用いた本発明の組成物は液晶ポリエステルのみからなるもの（比較例1）に比べて、導電性あるいは帯電防止性が付与され、成形収縮率の異方性が改良されており、成形性も良好で荷重たわみ温度、ハンダ耐熱性においても液晶ポリエステルの高い値が維持されていることが明らかである。また初期帯電圧は低くなるものの半減期の低減はみられなかった。

【0051】一方、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 未満の天然鱗片状黒鉛を用いた組成物（比較例2）は、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以上の天然鱗片状黒鉛を用いた組成物に比べ、スクリーへのかみこみが悪いので計量が不安定となり、押出物の引取性が極めて悪く、アイゾット衝撃強度も低い値であった。

【0052】また、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以上の天然鱗片状黒鉛を用いても、配合量が液晶ポリエステル100重量部に対して45重量部以下の組成物（比較例3）は、表面固有抵抗値が $4 \times 10^{13}\Omega$ と大きく、55重量部未満の組成物（比較例4）は、表面固有抵抗値が $1 \times 10^8\Omega$ 以下となるが、本発明の組成物に比べ異方性は大きいものであった。さらに該黒鉛の配合量が80重量部を超える組成物（比較例5）は、本発明の組成物に比べ熔融混練性が極めて悪いものであった。

【0053】実施例3～9、比較例6～9

実施例1、2で用いたのと同じ液晶ポリエステル、平均粒径が $2.1\mu\text{m}$ 、 $8.5\mu\text{m}$ の天然鱗片状黒鉛、平均粒径が $1.3\mu\text{m}$ 、 $6.5\mu\text{m}$ 、 $2.8\mu\text{m}$ のタルクを表2に示した組成で混合し、実施例1、2と同様の実験をした。

【0054】平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以上の天然鱗片状黒鉛に加えて平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以上のタルクを配合した本発明の組成物は、天然鱗片状黒鉛だけを配合して得た本発明の組成物と同等の表面固有抵抗、初期帯電圧、半減期、ハンダ耐熱性を有し、全体の配合量が増えることによって異方性がより小さくなる。また成形性は低下しない。一方、黒鉛とタルクの合計量が液晶ポリエステル100重量部に対して55～185重量部であっても平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下のタルクを配合した組成物（比較例6）は、本発明の組成物（実施例5～7）に比べ、熔融混練性は劣り、衝撃強度も低い値であった。

【0055】また、黒鉛とタルクの合計量が液晶ポリエステル100重量部に対して55重量部未満の組成物（比較例7）は、本発明の組成物に比べ、異方性は大きく、黒鉛とタルクの合計量が185重量部を超える組成物（比較例8）は、非常にもろく成形に供する押出物が得られなかった。さらに黒鉛とタルクの合計量が55～185重量部であっても黒鉛の配合量が45重量部未満の場合は、表面固有抵抗が $6 \times 10^{14}\Omega$ と極めて大きな

値であった（比較例9）。

【0056】比較例10、11

実施例1、2で用いたのと同じ液晶ポリエステル、平均粒径が $1.3\mu\text{m}$ のタルク、DBP（ジブチルフタレート）吸油量が $480\text{ml}/100\text{g}$ の導電性カーボンブラック（ライオンアクソ社製ケッチェンブラック（登録商標）EC600DJ）を表3に示した組成で混合し、実施例1、2と同様の実験をした。タルクと導電性カーボンブラックを配合してなる組成物（比較例10、11）は本発明の組成物と比べて、熔融混練性が劣り、成形時の流動性も極めて悪く、異方性は小さいが成形収縮率は大きい。また衝撃強度、荷重たわみ温度、ハンダ耐熱性も低いものであった。

【0057】実施例10

実施例1、5、9および比較例7、10、11の6つの組成物について、射出成形によりICトレイ（横 200mm 、縦 140mm 、高さ 5mm で20個のICが装着できるトレイ）を成形し、これらのトレイを定盤の上にのせ、ダイヤルゲージを用いて中央部の反り量を測定した。結果を表4にまとめて記す。なお、射出成形条件としては、シリンダー温度 370°C 、金型温度 130°C 、射出速度55%、射出圧力 $1200\text{kg}/\text{cm}^2$ 、保圧 $700\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件で行なった。表4から明らかのように成形収縮率の異方性が大きいほど反り量が大きくなるが、本発明の組成物はいずれも反り量が許容値の 1mm 以下であった。

【0058】一方、黒鉛とタルクの合計量が液晶ポリエステル100重量部に対して、55重量部未満の組成物（比較例7の組成物）は、 1.8mm の反り量を示し、タルクと導電性カーボンブラックからなる組成物（比較例10、11の組成物）は、トレイの薄肉部（ $0.2 \sim 0.3\text{mm}$ 厚）に組成物が充填せず、トレイ自体も非常にもろく反り量の測定に供するトレイが得られなかった。さらに実施例1、5、9の組成物で成形されたトレイを 240°C の熱風循環乾燥器で2時間保持後、取り出し、室温にもどし反り量を測定したが、成形後の反り量を基準にして変化はほとんどなかった。

【0059】実施例11、12

実施例1、2で用いたのと同じ液晶ポリエステルと平均粒径が $2.1\mu\text{m}$ 、 $8.5\mu\text{m}$ の天然鱗片状黒鉛、およびフルオロカーボン系界面活性剤である商品名フロラードFC-95（3M社製）を表5に示した組成で混合後、実施例1、2と同様の実験をした。本発明の組成物は、フルオロカーボン系界面活性剤を含まない組成物（実施例1、2）と同等の成形性、成形収縮率の異方性、アイゾット衝撃強度、荷重たわみ温度、ハンダ耐熱性、表面固有抵抗を有し、初期帯電圧は低減され、半減期は大幅に低減された。

【0060】実施例13～15

実施例1、2で用いたのと同じ液晶ポリエステル、平均

粒径が $21\mu\text{m}$ の天然鱗片状黒鉛、平均粒径が $13\mu\text{m}$ のタルク、およびフルオロカーボン系界面活性剤である商品名フロラードFC-95を表6に示した組成で混合後、実施例1、2と同様の実験をした。本発明の組成物は、フルオロカーボン系界面活性剤を含まない組成物（実施例5、8）と同等の成形性、成形収縮率の異方性、アイソット衝撃強度、荷重たわみ温度、ハンダ耐熱性、表面固有抵抗を有し、初期帯電圧は低減され、半減期は大幅に低減された。

【0061】実施例16

実施例11、13、15の3つの組成物について、実施*

*例10と同様にしてICトレイを成形し、反り量を測定した。結果を表7にまとめて記す。本発明の組成物で成形されたトレイは、成形収縮率の異方性が大きいほど反り量が大きくなるが、いずれも反り量が許容値の 1mm 以下であった。さらにそれぞれのトレイを 240°C の熱風循環乾燥器で2時間保持後、取り出し、室温にもどし反り量を測定したが、成形後の反り量を基準にして変化はほとんどなかった。

【0062】

10 【表1】

表1

	組成 (重量部)		熔融 性 ¹⁾	成形 収縮率 (%)		アイソット 衝撃強度 ($\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$)	荷重 たわみ 温度 ($^\circ\text{C}$)	ハンダ 耐熱性 ($^\circ\text{C}$)	表面固有 抵抗 (Ω)	初期 帯電圧 (V)	半減期 (sec)
	液	晶		MD	TD						
実施例1	100	65 (8.5 μm)	○~△	0.23	0.49	36	255	300	9×10^4	70	>120
実施例2	100	65 (21 μm)	○	0.23	0.53	30	252	300	1×10^5	75	>120
比較例1	100	—	○	0.13	1.45	65	263	300	$>1\times 10^{16}$	2000	>120
比較例2	100	65 (4.0 μm)	×	0.22	0.56	7	250	290	7×10^4	—	—
比較例3	100	40 (8.5 μm)	○	0.15	0.75	57	258	300	4×10^{13}	—	—
比較例4	100	50 (8.5 μm)	○	0.18	0.66	48	256	300	4×10^7	—	—
比較例5	100	85 (8.5 μm)	×	0.28	0.42	18	253	300	3×10^4	—	—

1) ○:良好。
△:計量がやや不安定で押出物の引取速度がやや低い。
×:計量が不安定で押出物の引取速度が極めて悪い。

[0064]
[表3]

表 2

	組 成 (重量部)			溶解 性	成形 収率 (%)		アイソット 衝撃強度 (kg·cm/cm)	荷重 たわみ 温度 (°C)	ハンダ 耐熱性 (°C)	表面固有 抵抗 (Ω)	初期 電圧 (V)	半減期 (sec)
	液 晶 材料	天然銅片状黒鉛 (平均粒径)	タルク (平均粒径)		MD	TD						
実施例 3	100	45 (21μm)	25 (13μm)	○	0.21	0.52	34	256	300	8×10^7	—	—
実施例 4	100	50 (21μm)	50 (13μm)	○	0.24	0.37	18	254	300	2×10^7	—	—
実施例 5	100	60 (21μm)	40 (13μm)	○	0.25	0.36	18	253	300	3×10^6	100	>120
実施例 6	100	60 (8.5μm)	40 (13μm)	○~△	0.25	0.35	20	254	300	1×10^6	—	—
実施例 7	100	60 (21μm)	40 (8.5μm)	○~△	0.25	0.38	16	252	300	3×10^6	—	—
実施例 8	100	70 (21μm)	30 (13μm)	○	0.25	0.35	17	254	300	5×10^5	60	>120
実施例 9	100	60 (21μm)	90 (13μm)	△	0.26	0.31	13	251	300	4×10^6	—	—
比較例 6	100	60 (21μm)	40 (2.8μm)	×	0.27	0.43	9	248	290	2×10^6	—	—
比較例 7	100	45 (21μm)	5 (13μm)	○	0.17	0.68	42	257	300	7×10^7	—	—
比較例 8	100	70 (21μm)	130 (13μm)	×	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 9	100	90 (21μm)	70 (13μm)	○	0.25	0.35	10	254	300	6×10^{14}	—	—

○：良好。
△：計量がやや不安定で押出物の引取速度がやや低い。
×：計量が不安定で押出物の引取性が極めて悪い。
××：成形に供する押出物得られず。

表 3

	組 成 (重量部)			溶融 混練性 ¹⁾	成形 収縮率 (%)		アイソット 衝撃強度 (kg・cm/cm)	荷重 たわみ 温度 (°C)	ハンダ 耐熱性 (°C)	表面固有 抵抗 (Ω)
	液 晶 ポリイミド	タルク (平均粒径 13 μ m)	導電性 カーボン ブラック		MD	TD				
比較例10	100	46	7.7	$\Delta \sim \times$	0.52	0.72	7	234	280	8×10^4
比較例11	100	73	9.1	$\Delta \sim \times$	0.52	0.65	4	223	270	2×10^4

1) ○: 良好。

 Δ : 計量がやや不安定で押出物の引取速度がやや低い。 \times : 計量が不安定で押出物の引取性が極めて悪い。【0065】
【表4】

【0066】
【表5】

表 4

	組 成 (重量部)					成形 収縮率 (%)		IC用トレ- での反り量 (mm)
	液 晶 ポリイミド	天然鱗片状黒鉛 (平均粒径)	タルク (平均粒径)	導電性 カーボンブラック		MD	TD	
実施例 1 の組成物	100	65 (8.5 μ m)	—	—		0.23	0.49	0.65
実施例 5 の組成物	100	60 (21 μ m)	40 (13 μ m)	—		0.25	0.36	0.41
実施例 9 の組成物	100	80 (21 μ m)	90 (13 μ m)	—		0.26	0.31	0.33
比較例 7 の組成物	100	45 (8.5 μ m)	5 (13 μ m)	—		0.17	0.68	1.8
比較例 10 の組成物 ¹⁾	100	—	46 (13 μ m)	7.7		0.52	0.72	—
比較例 11 の組成物 ¹⁾	100	—	73 (13 μ m)	9.1		0.52	0.65	—

1) : 薄肉部が充填せず、反り量に供するトレ-が得られなかった。

【0067】
【表6】

表 5

	組 成 (重量部)				溶解 混濁性 ¹⁾	成形 収縮率 (%)		アイソット 衝撃強度 (kg·cm/cm)	荷重 たわみ 温度 (°C)	ハンダ 耐熱性 (°C)	表面固有 抵抗 (Ω)	初期 帯電圧 (V)	半減期 (sec)
	液 晶 糊以砂	天然鱗片状黒鉛 (平均粒径)	7Mn-砂系 界面活性剤			MD	TD						
実施例11	100	65 (8.5 μm)	2		○~△	0.24	0.51	31	250	300	7×10^4	35	6
実施例12	100	65 (21 μm)	2		○	0.25	0.52	27	247	300	9×10^4	40	7

1) ○: 良好
△: 計量がやや不安定で押出物の引取速度がやや低い。

40 【0068】
【表7】

表 6

	組 成 (重量部)				溶解 混濁性 ¹⁾	成形 収縮率 (%)		アイソット 衝撃強度 (kg·cm/cm)	荷重 たわみ 温度 (°C)	ハンダ 耐熱性 (°C)	表面固有 抵抗 (Ω)	初期 帯電圧 (V)	半減期 (sec)
	液 晶 糊以砂	天然鱗片状黒鉛 (平均粒径)	タルク (平均粒径)	7Mn-砂系 界面活性剤		MD	TD						
実施例13	100	80 (21 μm)	40 (13 μm)	2	○	0.25	0.38	17	248	300	2×10^6	45	8
実施例14	100	70 (21 μm)	30 (13 μm)	1	○	0.28	0.37	16	251	300	5×10^5	30	9
実施例15	100	70 (21 μm)	30 (13 μm)	2	○	0.25	0.34	15	250	300	3×10^5	20	3

1) ○: 良好

表 7

	組 成 (重量部)				成形 収縮率 (%)		I C用トレイ での反り量 (mm)
	液 晶 ポリイミド	天然鱗片状黒鉛 (平均粒径)	タルク (平均粒径)	7材料系 界面活性剤	MD	TD	
実施例11の組成物	100	65 (8.5 μ m)	—	2	0.24	0.51	0.67
実施例13の組成物	100	60 (21 μ m)	40 (13 μ m)	2	0.25	0.36	0.42
実施例15の組成物	100	70 (21 μ m)	30 (13 μ m)	2	0.25	0.34	0.40

【0069】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、成形性が優れたもので、高いハンダ耐熱性を有し、異方性、反りが小さく、表面固有抵抗値が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8 \Omega$ である成形品を与え、さらに低く制御された初期帯電圧および半減期を有する成形品を与える。該樹脂組成物で成形された電子部品用キャリアー、特にI C用耐熱トレイは、

搬送用や乾燥用だけでなく、ハンダ付け工程用にも使用できる優れた特性を有する。特に、耐熱トレイにI Cを搭載し、乾燥工程やハンダ付け工程用の炉の中のコンベア上を搬送したり、I Cを搭載した耐熱トレイを多段に積み重ね搬送したりする場合、摩擦などによる静電気の発生を低減し、I Cの受ける損傷を防ぐことができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C 09 K 19/54

H 01 L 21/68

識別記号

庁内整理番号

Z 9279-4H

T 8418-4M

F I

技術表示箇所